

< 1 > 超高密度フォトン利用実証レーザーシステムの開発

< 1 - 2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発

サブテーマリーダー：光科学技術研究振興財団 コア研究室 研究リーダー 青島 紳一郎

応用のための計測・制御技術の開発

小テーマ： 時間・空間の極限的計測法の研究

研究従事者：静岡大学電子工学研究所助教授 坂口浩司

光科学技術研究振興財団 コア研究室 研究員 青島 紳一郎

(1) 研究の概要、新規性及び目標

研究の概要

フェーズⅠでは、フェムト秒レーザーと微小な空間にアクセスする走査プローブ顕微鏡を融合させた新しい極限時空間光計測技術の開発研究を実施し、フェムト秒光電導性原子間力顕微鏡等を開発し、有機薄膜のナノスケールでのフェムト秒時間分解光電導計測を観測可能にした。

フェーズⅡでは、“単一分子ワイヤ”を基板上に任意の密度・長さで構築する新しい液相プロセスを提案し、この手法を用いて500分子ほど重合した単一分子ワイヤ(長さ200nm)を基板水平方向に形成することで、これを実証した。さらに、フェーズⅠで開発した顕微鏡を適用してその場観察をおこない、原子分解能での1本の分子ワイヤの動的過程を明らかにした。

研究の独自性・新規性

導電性のある単一分子ワイヤの作製に成功するとともに、その動的挙動を明らかにした。単一分子ワイヤの作製に関する研究成果は、著名な雑誌(Nature Material)に掲載されて大きな注目を集め、新聞やテレビで多く取り上げられた。また、本年度からCREST さきがけ研究が開始された。このように、独自性と新規性のある研究成果が得られた。

研究の目標

フェーズⅠでは、走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を行う。

フェーズⅡでは、材料分野や生物分野への応用を目指す。

(2) 研究の進め方及び進捗状況

フェーズⅠにおいて、平成12年度と平成13年度は、<2>新規産業開発研究<2-a>先導的探索研究の中で、小テーマ「超高速走査プローブ計測システムの開発」として、平成14年度は<1-2>超高密度フォトン反応制御技術の開発<1-2-a>計測・制御技術の開発の中で、小テーマ「時間・空間の極限的計測法の研究」の共同研究を実施した。

フェムト秒レーザーと微小な空間にアクセスする走査プローブ顕微鏡を融合させた新しい極限時空間光計測技術の開発研究を実施し、フェムト秒光電導性原子間力顕微鏡等を開発し、有機薄膜のナノスケールでのフェムト秒時間分解光電導計測を観測可能にした。

フェーズⅡにおいて、平成15年度と平成16年度は、<1-2>超高密度フォトン反応制御技術の開発～応用のための計測・制御技術の開発の中で、小テーマ「時間・空間の極限的計測法の研究」の共同研究を実施した。

“単一分子ワイヤ”を基板上に任意の密度・長さで構築する新しい液相プロセスを提案し、500分子ほど重合した単一分子ワイヤ(長さ200nm)を基板水平方向に形成することで、これを実証した。さらに、フェーズⅠで開発した顕微鏡を適用してその場観察をおこない、原子分解能での1本の分子ワイヤの動的過程を明らかにした。

以上より、目標以上の成果を上げて、平成16年度に共同研究を完了した。本テーマの目標達成度は110%である。

本テーマは、静岡大学電子工学研究所坂口浩司助教授との共同研究で実施した。

(3) 主な成果

フェムト秒光電導性原子間力顕微鏡等を開発し、有機薄膜のナノスケールでのフェムト秒時間分解光電導計測を観測可能にした。また、“単一分子ワイヤ”を基板上に任意の密度・長さで構築する新しい液相プロセスを提案し、この手法を用いて500分子ほど重合した単一分子ワイヤ(長さ200 nm)を基板水平方向に形成することで、これを実証した。さらに、開発した顕微鏡を適用してその場観察をおこない、原子分解能での1本の分子ワイヤの動的過程を明らかにし貴重な知見を得た。加えて、光励起により電子を単一分子長軸に沿って流す「単一分子フォトダイオード」の実現に必要な単一分子ワイヤヘテロ構造の形成にも成功した。

フェムト秒光電導性原子間力顕微鏡を開発し、有機薄膜のナノスケールでのフェムト秒時間分解光電導計測を観測可能にした。

レーザー励起による単一分子の光電導を計測する装置としてレーザー励起STMを開発した。

当初の目的であった“単一分子ワイヤ”を基板上に任意の密度・長さで構築する新しい液相プロセスを提案し、成功することができた。

長さ200 nmもある1本の単一分子ワイヤを金属表面に形成することに成功した。重合後生成する共役系高分子が溶媒に可溶化する延長分子を用い、且つ溶液に極少量のハロゲン元素やイオンを電解質内に加えた場合には、延長分子が最長で500分子ほど重合した単一分子ワイヤ(長さ200 nm)を基板水平方向に形成できた。

光励起走査プローブ顕微鏡を用いて、金属表面に形成させた単一分子ワイヤの電子物性のその場観察をおこないながら、レーザーの強電界を利用して配向を制御する技術を開発し、単一分子デバイス作製プロセスへの応用と単一分子フォトダイオードなど1個の分子を用いる光デバイス実現への基礎研究をおこなった。

ヨウ素で表面修飾した金(111)単結晶基板を電極として用い、モノマー1(低バンドギャップ分子ワイヤ原料)を含んだ電解質溶液中で電圧パルス(1.1 V)を印加することにより基板上に低バンドギャップ分子ワイヤを構築した。

この単一分子ワイヤの配向を“暗状態”で走査トンネル顕微鏡により観察した。その結果、1本の分子ワイヤの中で“点滅”する分子ユニットを初めて明らかにすることができた。この点滅現象は、分子ワイヤ中を伝播するソリトン波(正孔)であることが示唆される。明点が単一モノマーユニットにトラップされた正孔であり、暗点はトラップを抜け出してワイヤ鎖中を伝播している正孔であると結論できる。他にも1本の分子ワイヤが室温の熱エネルギーにより“ジャンプ”して2層構造を取る動的過程などが観測された。原子分解能での1本の分子ワイヤの動的過程を明らかにした。

独立して成長した低バンドギャップワイヤ、高バンドギャップワイヤとは別に、二つの異なるワイヤが接合した単一分子ヘテロ構造が観測された。この構造は未だ世界で報告されておらず、単一分子ワイヤヘテロ構造を世界で初めて実現できた。

以上の成果によって、単一分子レベルで分子の向きを変えたり会合させたりする“光単一分子マニピュレーション”、“単一分子の空間的操作とその場観察”に必要となる基盤技術の開発と新しい知見を見出すことができ、時間・空間の極限的計測法の研究として、当初の目標を満足する十分な研究成果を得て共同研究を完了した。

以下、年度別に研究の進捗状況を述べる。

平成12年度：

ナノテクノロジーと光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を目的として、電導性原子間力顕微鏡の開発と分子レベルでのトンネル電導計測及びフェムト秒レーザーと電導性原子間力顕微鏡を組み合わせたフェムト秒2光子電導性原子間力顕微鏡の開発と局所光電子物性の計測を行った。

電導性原子間力顕微鏡を用いて、電導性探針を有機分子に接触させ、分子を介して流れる電流（非共鳴トンネル電導）のイメージングを行った。分子電線中で効率の良いトンネル電子電導が起こることを見出し、分子電線のトンネル電導効率を初めて明らかにした。

フェムト秒レーザーと電導性原子間力顕微鏡を組み合わせたフェムト秒2光子電導性原子間力顕微鏡を初めて開発した。試料としてフタロシアニン有機薄膜を用い、ナノメートル局所光電子物性の計測を行った。マイケルソンの干渉計を通した2つのフェムト秒チタンサファイアレーザーパルスを試料に照射し、発生する電流をポンププローブ法によりナノメートルスケールで検出した。観測された干渉電流シグナルの解析から有機薄膜のナノメートルスケールでの電子位相緩和時間が約 50 fsと求めることができた。

平成13年度：

フェムト秒レーザー光と微小な空間にアクセスする走査プローブ顕微鏡を融合させる新しい極限時空間光計測技術の周辺技術の調査及び検討を行った。

フェムト秒チタンサファイアレーザーの二倍波を励起光源として用いた光電導性AFMを用いて有機薄膜の電気物性の実時間測定を行った。チタンサファイアレーザーの二倍波(395 nm)を2つに分けマイケルソンの干渉計を通してサンプルに照射した。二つの光パルスの時間差を変えながら試料から得られる光電流の変化を観測した。入射光の時間幅が 110 fsであるのに対して光電流波形は 65 fsと観測された。また、光電流は入射レーザー強度の二乗に比例することから、2光子励起によって発生した電流をナノスケールでかつ実時間で観測していると考えられる。

これまで電導性原子間力顕微鏡とレーザー光を組み合わせたナノメートルの空間分解能で光・電気物性を観測する光電導性AFMを開発したが、さらに空間分解能を上げ、分子分解能（数オングストローム）で単一分子の光・電気物性を観測できるレーザー励起走査トンネル顕微鏡（STM）を開発した。試料にフェムト秒チタンサファイアレーザーの第二高調波（400 nm）を照射し、同期した光誘起電流シグナルを位相検出した。この装置によりオリゴチオフェンの有機自己組織化膜中の単一分子からの光電流シグナルを検出し、分子分解能で画像化することに成功した。単一分子フォトダイオードなどの分子・ナノスケール光素子への開発につながる成果と考えられる。

走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を目的として、フェムト秒チタンサファイアレーザーと電導性原子間力顕微鏡を組み合わせたフェムト秒2光子電導性原子間力顕微鏡の開発、及びナノメートルスケールでの二光子光電流の実時間解析を行った。

電導性カンチレバーと試料を一定の圧力で接触させて原子間力の二次元イメージを行う圧電素子や光てこ検出器の部分、フェムト秒チタンサファイアレーザーをエバネッセント光として照射する照射ユニット、局所的電流を検出する電流検出器から成る、光励起ユニットを装備した光電導性原子間力顕微鏡を開発した。

フェムト秒レーザーと電導性原子間力顕微鏡を組み合わせたフェムト秒光電導性原子間力顕微鏡を開発した。マイケルソンの干渉計を通した2つのフェムト秒チタンサファイアレーザーパルスを試料に照射し、発生する電流をポンププローブ法により検出した。二つの光パルスが時間的に重なるところで電流が増加していることが分かり、電流は励起光強度の二乗に比例することから試料（フタロシアニン薄膜）の二光子励起による電流と帰属された。観測された干渉電流シグナルの時間解析から減衰定数は 65 fsと求めることができた。これはナノスケールのオートコリレーターとして機能していることになる。今後さらに短い光パルスを用いることにより局所的な位相緩和時間の計測が可能になるものと期待される。

平成14年度：

走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を目的として、フェムト秒チタンサファイアレーザーと走査型トンネル顕微鏡を組み合わせたフェムト秒光励起走査プローブ顕微鏡を開発するため設計・準備を行った。

光励起ユニットを装備した走査トンネル顕微鏡を開発するための装置の設計を行った。装置は圧電素子（スキャンピエゾ、6 mm×長さ1 cm）に電気化学エッチングで原子レベルに先鋭化した PtIr 探針を取り付け、駆動電源から供給される電圧により針を最大（200 V印加）で1マイクロ

ン平方、スキャンできるように設計した。分解能は0.01 オングストローム(1 mV印加)である。針と試料とのマクロな距離制御は積層圧電素子(コースピエゾ)により分解能1 オングストロームの高精度で行い、針と試料の接触を確実に避けるようにした。試料を流れるトンネル電流は、分解能0.1 fA、時定数1 μ s(最小値)で検出できる高速・高分解能電流増幅器を用いることにした。アナログ制御回路を用いトンネル電流を一定になるようにスキャンピエゾの駆動電圧を制御する。

これらのスキャンピエゾ、コースピエゾ、電流検出系を、剛性の高いステンレスフレーム(5 cm x 5 cm)に設置する。原子像観測の障害となる機械振動を抑えるためネジを用いた部品の接続をやめてマグネットを用いた接続にした。以上の設計による走査トンネル顕微鏡は、従来市販されている走査トンネル顕微鏡の仕様を凌ぐ性能を持っており、光励起による微小トンネル電流変化をロックインアンプで高感度且つ高速に位相検出可能な点が従来にない特色である。光励起ユニットは、外部からチタンサファイアレーザーのレーザー光を直接照射、あるいは光ファイバによって導入できるようにした。今後はこの設計により製作した光励起走査トンネル顕微鏡の動作確認や空間分解能のチェックを行い、原子を観測できることを確認する。

走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を目的として、フェムト秒チタンサファイアレーザーと走査型トンネル顕微鏡を組み合わせたフェムト秒光励起走査プローブ顕微鏡を開発するため装置の組み立てやソフトウェアの作成を行った。

STMユニットは、剛性の高いステンレスから構成しており、3 cmのピエゾアクチュエータ(200 V電圧印加で1 μ m移動)を装着した直径5 cmの円筒形の剛性チューブを円盤型のフレームに磁石で固定した。円盤型のフレームには3つの手動マイクロメーターが取り付けられており、うち2本は粗動用であり、1本は500 nmの精度を持つ微動用である。磁石を取り付けた試料ホルダをマイクロメーター先端に装着し、3本のマイクロメータを手動で動かすことにより試料 - 探針間の粗動アプローチを行う。更に1本の微動用マイクロメーターに積層圧電素子(200 V印加により20 μ m移動)を取り付け、オングストロームの精度で最終的な試料 - 探針間のアプローチを行う。この方法により探針を破損させることなく試料に近接させることができる。

また、STM装置の制御を行うソフトウェアを作成した。構成は、試料 - 探針間の微動の制御、探針の走査、トンネル電流のフィードバック制御に伴うzピエゾの変移検出、z変移の画像化、画像解析の各コンポーネントから成る。

走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を目的として、フェムト秒チタンサファイアレーザーと走査型トンネル顕微鏡、及び電導性原子間力顕微鏡を組み合わせたフェムト秒光励起走査プローブ顕微鏡を開発するため装置開発を行った。

1個の光励起した分子の検出を行うためには、ピコアンペアの検出感度を持ち、且つ応答速度を可変できる走査型トンネル顕微鏡(STM)が必要である。このようなSTMは市販されていない。この低電流検出STMの開発を行った。STMを駆動・制御するための低雑音200 Vドライバ電源とトンネル電流のフィードバック制御を行う制御回路を製作した。ドライバ電源は、STM探針を取り付けたピエゾアクチュエーターをオングストロームの精度で微動させるための電源であり、正・負の200 Vを発生する装置である。アースの設置や雑音除去用コンデンサを回路に多数とりつけ、座地温レベルを1 mVに抑えた。また、制御回路は、入力信号を増幅回路、絶対値アンプ、LOGアンプに通した後、オペアンプによりアナログPID制御回路により構築した。また、サンプル&ホールド回路を付加して探針を1個の分子に位置させその電流・電圧特性を計測できるように回路を構築した。また、これらの電子計測器を制御し、トンネル像を画像化するソフトウェアを開発した。

探針と試料を直接接触させ電流を検出する電導性原子間力顕微鏡(CAFM)の開発も行った。これまで行った我々の研究で1個の分子の電流像を検出できることを明らかにしているが、問題点は1個の分子の上に探針を止めた時のx・y方向のドリフトがこれまで100 /秒と大きく、1分子の電流・電圧特性が性格に計測できない点が存在した。そこで探針の固定方法を変え更に剛直にすることや顕微鏡ヘッドの改良を行った結果、ドリフト速度が5 /秒と大きく改善された。これ

により従来困難であった1個の分子への接触電気計測が可能になるものと期待される。

走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を目的として、フェムト秒レーザーと電導性原子間力顕微鏡や走査トンネル顕微鏡を組み合わせた装置の開発を行っている。平成12、13年度にはフェムト秒光電導性原子間力顕微鏡を開発し、有機薄膜のナノスケールでのフェムト秒時間分解光電導計測が観測可能になった。本年度は、更に空間分解能を上げることを目的として、フェムト秒レーザーと走査トンネル顕微鏡（STM）を組み合わせたレーザー励起STMの装置の試作と1個の分子からの光電導の検出を行った。更に高密度フォトン発生・計測実験装で実験を行うために必要なSTM装置を自作した。

STMは、金属探針を試料表面に数 \AA の距離に近接させ、金属探針と試料表面の電子波動関数の重なりにより流れるトンネル電流を検出し、トンネル電流を一定に保つように探針を二次元に走査することにより、試料表面の構造や電子状態を原子分解能で画像化する装置である。STMは、表面と探針との距離制御を電流制御によって行い試料に非接触で電流を検出して形状像を得る非接触式走査プローブ顕微鏡である。原子分解能である利点を利用して、レーザー励起による単一分子の光電導を計測する装置としてレーザー励起STMを開発した（図1）。

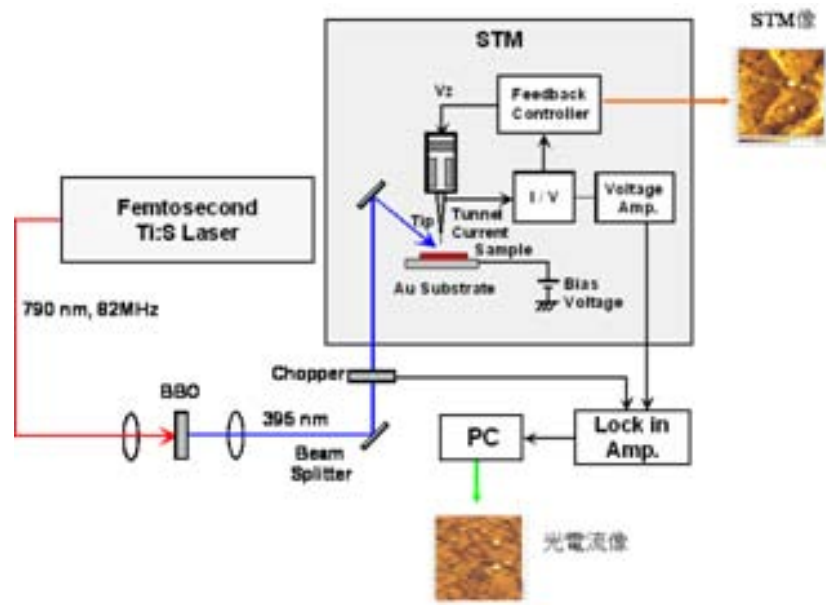
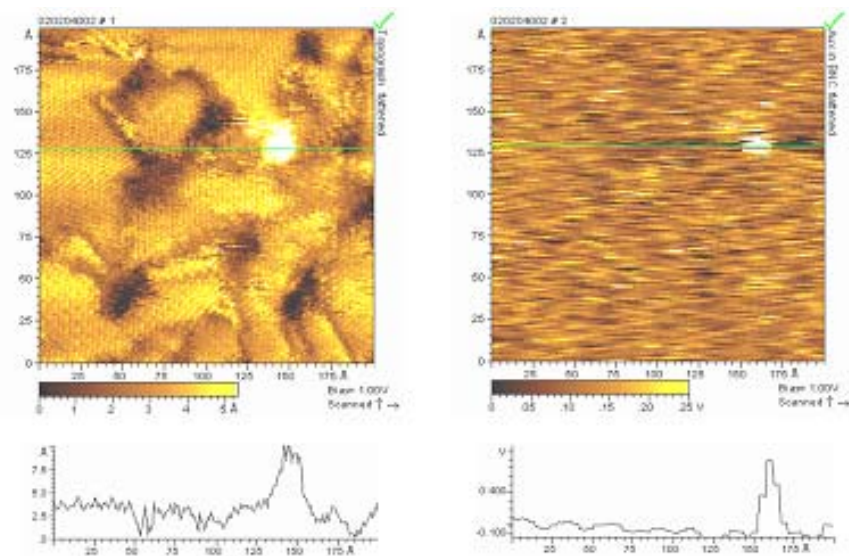


図1 レーザー励起STM装置

STMは、市販の装置 (Molecular Imaging社 PicoSPM) を用いた。探針は、PtIr を塩化カルシウム溶液中で電気化学エッチングして作成した。この探針を用いれば再現性のあるSTM像が原子分解能で得られた。励起光として数 mWのフェムト秒チタンサファイアレーザーを試料に照射しながら試料の形状と光電流像の二つの物理量を同時に画像化する。光電流は、3 kHzでチョッピングしたレーザー光照射によりわずかに増加するトンネル電流をロックインアンプにより高感度検出した。測定はすべて空気中で行った。

レーザー励起STMを用いて1個の共役系分子の光電導性検出について検討した。試料は、ドデカンチオールSAMに挿入されたオリゴチオフェン分子を用いた。4 T1分子は、クロロホルム中で400nmに極大を持つ吸収スペクトルを示す。800 nmにおいては吸収を示さない。またドデカンチオールのクロロホルム中での吸収スペクトルは 300 nm以上に吸収を示さない。開発したレーザー励起STMを用いて、試料にフェムト秒チタンサファイアレーザーの第二高調波 400 nmを照射しながらSTM像及び光励起電流像を計測した。試料のSTM像は、ドデカンチオール分子の格子中に単一分子として挿入された輝点が観測された (図2 (a))。光励起電流像は、STM像で観測された4 T1分子の位置で同様な輝点が観測され、バックグラウンドのドデカンチオール分子からは光電流が観測



(a) (b)
図2 1個の分子の(a)STM像 (b)光誘起電流像

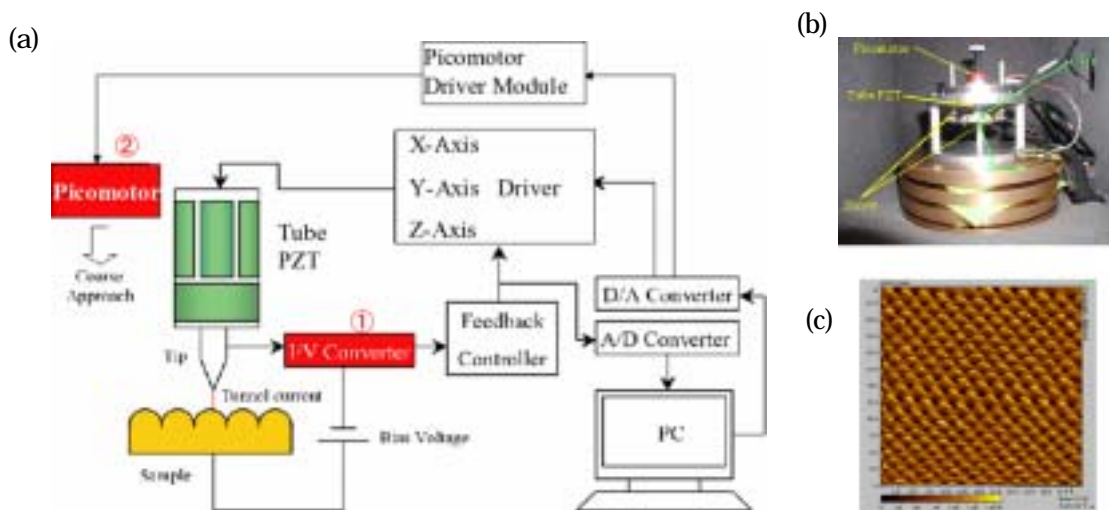


図3 (a)自作した多波長高出力レーザー励起用STM
 (b)装置の概観
 (c)装置を使って測定したHOPGの原子像

されなかった(図2(b))。更に、励起光をチタンサファイアレーザーの基本波800nmに変えて試料を照射するとSTM像で観測された4T1分子の位置には光電流は観測されなかった。以上の結果から、400nm光励起電流像で観測された輝点は、400nmのレーザー光を吸収した4T1分子が金電極に放出した光電流を観測しているものと考えられる。以上の結果からレーザー励起STMを用いて、共役系分子の光電導を単一分子レベルで検出できたものと考えられる。

上記の実験では、単一波長のレーザーパルスを用いているため1個の分子の光電導スペクトルの検出ができない。高密度フォトン発生・計測実験装置の波長可変高出力レーザーパルスを用いれば、更に有用な分析装置としての応用が可能となる。そのために本年度は波長可変高出力レーザーと組み合わせるための走査トンネル顕微鏡(STM)を自作した(図3)。装置は圧電素子(スキャンピエゾ、6mm×長さ1cm)に電気化学エッチングで原子レベルに先鋭化したPtIr探針を取り付け、駆動電源から供給される電圧により針を最大(200V印加)で1ミクロン平方スキャンできるように設計した。分解能は0.01(1mV印加)である。針と試料とのマクロな距離制御は、積層圧電素子(コースピエゾ)により分解能1の高精度で行い針と試料の接触を確実に避けるようにした。試料を流れるトンネル電流は、分解能0.1fA、時定数1μs(最小値)で検出できる高速・高分解能電流増幅器を用いることにした。アナログ制御回路を用いトンネル電流を一定になるようにスキャンピエゾの駆動電圧を制御する。これらのスキャンピエゾ、コースピエゾ、電流検出系を剛性の高いステンレスフレーム(5cm×5cm)に設置する。原子像観測の障害となる機械振動を抑えるためネジを用いた部品の接続を止めて、マグネットを用いた接続にした。以上の設計による走査トンネル顕微鏡は、従来市販されている走査トンネル顕微鏡の仕様を凌ぐ性能を持っており、光励起による微小トンネル電流変化をロックインアンプで高感度かつ高速に位相検出可能な点が従来に無い特色である。

平成15年度：

開発した光電導性原子間力顕微鏡の空間分解能をナノスケールから1個の分子を識別できる分子分解能へ上げることを目的とし、また同様に開発したレーザー励起走査トンネル顕微鏡の空間分解能と時間分解能を上げ、フェムト秒の時間分解能で1個の分子からの光電子効果の計測を目指す。特にレーザー励起走査トンネル顕微鏡に注目すると、再現性のある原子分解能を大気中・室温で得ることがこの装置を一般化する上で非常に重要である。すなわち大気中・室温・ピコアンペア低電流計測において90%以上の確率で原子分解能を得る探針の開発が重要な第一段階となる。このような再現性のある探針は報告されていない。

90%以上の計測確率で原子分解能が得られる走査トンネル顕微鏡(STM)の探針作成法の開発を行った。これまでによく報告されている合金金属である白金イリジウムは大気中では酸化されないが、二成分金属であるため完全に一定した組成の材料を調達するのが不可能であり再現性の

ある形状が得られないのが問題点であった。そこで本研究では、これらの問題を打開するため2段階の電気化学エッチング法を用いて、第一段階エッチングで探針を再現性良く形状を制御し、第二段階エッチングで原子先端を作成する方法を検討した。

第一段階エッチングでは2%アセトンを含む塩化カルシウム溶液を用い、カーボン電極を対極として10%の白金イリジウム線に45~51 V・50Hzの交流電圧を印加してエッチングを行った。エッチング電流減少や電子顕微鏡測定から探針の先端は再現性良く先鋭化した針が形成できる条件であることが分かった。次に第二段階エッチングとして4%塩酸を加えた塩化カルシウム溶液を用い5V・50Hzの交流電圧を500サイクル印加して極微細な研磨を行った。また、リング電極に液膜を形成させ水面の振動の影響を除去した。

こうして作成した探針を用いてピコアンペアの低電流STM測定を行うと90%以上の確率で原子分解能を得ることができた。従来問題になっていた二成分金属の組成分布の問題も、第一段階エッチングでの電圧を微妙に制御することによって克服できることが判明した。以上から大気中・室温で極めて高い再現性で原子分解能を得ることができる探針形成法を開発できた。

走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新しい計測装置の開発を目的とする。その試料となる単一分子ワイヤを構築する新しい方法論を検討した。

分子や金属を使ってナノメートルサイズの細線を電気的に構築する研究が注目を集めている。ナノ材料を使って電気回路の微細な配線を行おうというものである。グラファイト表面のステップを利用して電気化学的にMoのナノ細線を作る研究やSTM探針から放出する非弾性トンネル電子の注入によりグラファイト上にジアセチレン分子を重合させる研究などが報告されている。しかしながら外部からの電気的制御により異種分子から成る単一分子細線を構築したり、接合を形成させる研究についての報告例は無い。

本研究では絶縁分子中に埋め込んだ1個の共役系分子を核として用い、電気化学的に延長分子との重合を行う“単一分子電解重合”について検討した。ドデカンチオールSAM中に単一分子挿入したチオール基を持つオリゴチオフェン4量体(4T1)を電気化学重合反応の核として用いた。この試料をオクチルチオフェンを含む電解質溶液中でポテンショスタットを用い正電位パルスを印加して単一分子の電解重合(接合)を行った。4T1挿入試料で観測される単一共役系分子の輝点高さが3~7.5であるのに対して、重合後の試料で観測された輝点高さは重合以前の輝点高さに加え、12~20の高さの輝点が観測された。またこれらの高い輝点は重合以前の輝点に比べ2倍程度のサイズを持つことが確認された。更に電気化学測定からも酸化電位が低電位にシフトすることが確認された。以上から電気化学的に異種分子からなる単一分子ワイヤの形成が確認された。

単一分子の光伝導を研究するために必要な単一分子ワイヤを液相中において電気化学的に成長させる新しい技術(単一分子メッキ技術)を開発することを目的とした。基板に対して垂直、或いは水平方向に1個の分子を任意の密度・長さで伸ばす方法論を提案し、これらの提案の実証性を検討した。その結果、目的どおり提案が機能することが明らかになった。特に電気化学と言う簡便な手法を用い、絶縁基板に水平に長さ70 nm程度の単一分子ワイヤを任意の密度・長さで絶縁基板上に構築できることに初めて成功した。

これまでおこなわれてきた電界重合の研究では、1本の孤立した共役系高分子(分子ワイヤ)を絶縁基板上に形成させることが困難であった。これは、生成した共役系高分子が不溶性であることや高分子の会合体を形成しやすいために基板上(特に絶縁性基板上)1本の高分子を形成させることが困難な理由による。本研究では、重合後生成する共役系高分子が溶媒に可溶化する延長分子を用い、かつ溶液に極少量のハロゲン元素やイオンを電解質内に加えた場合には、延長分子が最長で200分子ほど重合した単一分子ワイヤ(1本の共役系高分子)を基板水平方向に形成させ得ることを初めて明らかにすることができ、絶縁性分子でコートした金(111)表面上に1個の分子ワイヤを任意の密度・長さで制御できることを明らかにした。以上の結果より、当初の目的であった“単一分子ワイヤ”を基板上に任意の密度・長さで構築する新しい液相プロセスを提案し、成功することができた。

走査型プローブ顕微鏡と光パルス技術を組み合わせ、原子・分子を極限時空間で検出する新し

い計測装置の開発を目的とする。今年度はその試料となる単一分子ワイヤを構築する新しい二つの方法論を検討した。

ひとつめの方法論は、絶縁分子中に埋め込んだ1個の共役系分子を核として用い、電気化学的に延長分子との重合をおこなう“垂直分子ワイヤ構築法”である。ドデカンチオールSAM中に単一分子挿入したチオール基を持つオリゴチオフェン4量体(4T1)を電気化学重合反応の核として用いた。この試料をオクチルチオフェンを含む電解質溶液中でポテンシostatを用い正電位パルスを加えて単一分子の電解重合(接合)をおこなった。4T1挿入試料で観測される単一共役系分子の輝点高さが3~7.5 であるのに対して、重合後の試料で観測された輝点高さは重合以前の輝点高さに加え、12~20 の高さの輝点が観測された。またこれらの高い輝点は重合以前の輝点に比べ2倍程度のサイズを持つことが確認された。更に電気化学測定からも酸化電位が低電位にシフトすることが確認された。以上から電気化学的に異種分子からなる単一分子ワイヤの形成が確認された。

ふたつめの方法論は、“水平分子ワイヤ構築法である。”本研究では重合後生成する共役系高分子が溶媒に可溶化する延長分子を用い、かつ溶液に極少量のハロゲン元素やイオンを電解質内に加えた場合には、延長分子が最長で200分子ほど重合した単一分子ワイヤ(1本の共役系高分子)を基板水平方向に形成させ得ることを初めて明らかにすることができ、絶縁性分子でコートした金(111)表面上に1個の分子ワイヤを任意の密度、長さで制御できることを明らかにした。以上の結果より、当初の目的であった“単一分子ワイヤ”を基板上に任意の密度・長さで構築する新しい液相プロセスを提案し、成功することができた。

本年度に得られた成果として、単一分子の光伝導を研究するために必要な単一分子ワイヤを液相中において電気化学的に成長させる新しい技術(単一分子メッキ技術)を開発することを目的とした。基板に対して垂直、或いは水平方向に1個の分子を任意の密度・長さで伸ばす方法論を提案し、目的どおり提案が機能することが明らかになった。特に電気化学と言う簡便な手法を用い、絶縁基板に水平に長さ70nm程度の単一分子ワイヤを任意の密度・長さで絶縁基板上に構築できることに初めて成功した。

平成16年度：

昨年度までの成果を踏まえ、開発した光励起走査プローブ顕微鏡の材料プロセス過程への応用を目的として、‘単一分子の空間的操作とその場観察’を目指す。具体的には光励起走査プローブ顕微鏡を用いて、金属表面に形成させた単一分子ワイヤの電子物性のその場観察を行いながら、レーザーの強電界を利用して配向を制御する技術を開発し、単一分子デバイス作製プロセスへの応用を図る。

今回の研究では光励起により配向制御を行うための長い単一分子ワイヤを金属表面に構築することを目指した。その結果、長さ200nmもある1本の単一分子ワイヤの形成に成功した。重合後生成する共役系高分子が溶媒に可溶化する延長分子を用い、且つ溶液に極少量のハロゲン元素やイオンを電解質内に加えた場合には、延長分子が最長で500分子ほど重合した単一分子ワイヤ(長さ200nm)を基板水平方向に形成させ得ることを初めて明らかにすることができ、1個の分子ワイヤを任意の密度、長さで制御できることを明らかにした。

開発した光励起走査プローブ顕微鏡の材料プロセス過程への応用を目的として、‘単一分子の空間的操作とその場観察’を目指す。具体的には光励起走査プローブ顕微鏡を用いて、金属表面に形成させた単一分子ワイヤの電子物性のその場観察をおこないながら、レーザーの強電界を利用して配向を制御する技術を開発し、単一分子デバイス作製プロセスへの応用を図る。

今回の研究では光励起により配向制御をおこなうための前段階として、金属表面に構築した単一分子ワイヤの配向を“暗状態”で走査トンネル顕微鏡により観察した。その結果、1本の分子ワイヤの中で“点滅”する分子ユニットを初めて明らかにすることができた。この点滅現象は、分子ワイヤ中を伝播するソリトン波(正孔)であることが示唆された。明点が単一モノマーユニットにトラップされた正孔であり、暗点はトラップを抜け出してワイヤ鎖中を伝播している正孔であると結論された。他にも1本の分子ワイヤが室温の熱エネルギーにより“ジャンプ”して2層構造を取る動的過程が観測された。以上から1本の分子ワイヤの原子分解能での動的過程が明

らかになり、レーザー照射された場合の配向変化を探る上で貴重な知見が得られたと思われる。

開発した光励起走査プローブ顕微鏡の材料プロセス過程への応用を目的として、‘単一分子の空間的操作とその場観察’を目指す。具体的には光励起走査プローブ顕微鏡を用いて、金属表面に形成させた単一分子ワイヤの電子物性のその場観察をおこないながら、レーザーの強電界を利用して配向を制御する技術を開発し、単一分子デバイス作製プロセスへの応用と単一分子フォトダイオードなど1個の分子を用いる光デバイス実現への基礎研究をおこなった。

今回の研究では光励起により電子を単一分子長軸に沿って流す“単一分子フォトダイオード”の実現に必要な単一分子ワイヤヘテロ構造の構築を開発した電気化学エピタキシャル重合を用いて検討した。はじめにヨウ素で表面修飾した金(111)単結晶基板を電極として用い、モノマー1(低バンドギャップ分子ワイヤ原料)を含んだ電解質溶液中で電圧パルス(1.1V)を印加することにより基板上に低バンドギャップ分子ワイヤを構築した。

次に基板を取り出し、モノマー2(高バンドギャップ分子ワイヤ原料)を含む電解質溶液中に浸漬し、電圧パルス(1.4V)を更に印加した。取り出した基板を走査トンネル顕微鏡で観察すると、独立して成長した低、高バンドギャップワイヤが見られる他に、二つの異なるワイヤが接合した単一分子ヘテロ構造が新しく観測された。この構造は未だ世界で報告されておらず、単一分子ワイヤでヘテロ構造を実現した初めての研究であると思われる。

15年度までの成果を踏まえ、開発した光励起走査プローブ顕微鏡の材料プロセス過程への応用を目的として、単一分子レベルで分子の向きを変えたり会合させたりする“光単一分子マニピュレーション”、“単一分子の空間的操作とその場観察”を目指した。

まず、単一分子ワイヤを金属表面に作製することを試みた。重合後生成する共役系高分子が溶媒に可溶化する延長分子を用い、溶液に極少量のハロゲン元素やイオンを電解質内に加えた場合には、延長分子が最長で500分子ほど重合した単一分子ワイヤ(長さ200nm)を基板水平方向に形成させることができた。

つぎに、この単一分子ワイヤの配向を“暗状態”で走査トンネル顕微鏡により観察した。その結果、1本の分子ワイヤの中で“点滅”する分子ユニットを初めて明らかにすることができた。この点滅現象は、分子ワイヤ中を伝播するソリトン波(正孔)であることが示唆される。明点が単一モノマーユニットにトラップされた正孔であり、暗点はトラップを抜け出してワイヤ鎖中を伝播している正孔であると結論できる。他にも1本の分子ワイヤが室温の熱エネルギーにより“ジャンプ”して2層構造を取る動的過程などが観測された。原子分解能での1本の分子ワイヤの動的過程が明らかできた。

また、開発した電気化学エピタキシャル重合を用いて、単一分子ワイヤヘテロ構造の形成を検討した。ヨウ素で表面修飾した金(111)単結晶基板を電極として用い、モノマー1(低バンドギャップ分子ワイヤ原料)を含んだ電解質溶液中で電圧パルス(1.1V)を印加することにより基板上に低バンドギャップ分子ワイヤを形成した。基板を取り出し、モノマー2(高バンドギャップ分子ワイヤ原料)を含む電解質溶液中に浸漬し、電圧パルス(1.4V)を更に印加した。走査トンネル顕微鏡で観察した結果、独立して成長した低バンドギャップワイヤ、高バンドギャップワイヤとは別に、二つの異なるワイヤが接合した単一分子ヘテロ構造が観測された。この構造は未だ世界で報告されておらず、単一分子ワイヤヘテロ構造を世界で初めて実現できた。

特許件数：3

論文数：16

口頭発表件数：8

(4) 研究成果に関する評価

国内外における水準との対比

導電性のある単一分子ワイヤの作製に成功するとともに、その動的挙動を明らかにした。単一分子ワイヤの作製に関する研究成果は、著名な雑誌(Nature Material)に掲載されて大きな注目を集め、新聞やテレビで多く取り上げられた。また、本年度からCREST さきがけ研究が開始された。このように、高い水準の研究成果が得られた。

実用化に向けた波及効果

多くの報道にも取り上げられたように、導電性のある単一分子ワイヤは、電子機器の小型化等に有効利用できると期待されており、その波及効果は非常に大きい。

(5) 残された課題と対応方針について

静岡大学電子工学研究所において、CREST さきがけ研究で研究を継続し、基礎データを蓄積するとともに産業適用の可能性を検討する。